Ueber Amidodicyansäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen

vorgelegt von

Florentin Hallwachs
aus Darmstadt.

Tübingen, 1869.
Druck von Heinrich Laupp.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Strecker ausgeführt. Für seine freundliche Unterstützung sage ich demselben meinen besten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0069

Das Melamin liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (wahrscheinlich auch mit Alkalien) eine Reihe von Körpern, welche als Ammelin, Ammelid und Cyanursäure bekannt sind. Es tritt hierbei successive Ammoniak aus, indem für je ein Molekül desselben ein Molekül Wasser aufgenommen wird:

$C_3 N_6 H_6 + H_2 O - N H_3 = C_3 N_5 H_5 O$

$C_3 N_5 H_5 O + H_2 O - N H_3 = C_3 N_4 H_4 O_2$

$C_3 N_4 H_4 O_2 + H_2 O - N H_3 = C_3 N_3 H_3 O_3$.

Für das dem Melamin isomere Dicyandiamid ist dagegen eine Reihe analoger Produkte bis jetzt noch nicht bekannt.

Von Herrn Professor Strecker dazu aufgefordert, versuchte ich diese Lücke auszufüllen und theile in Folgendem die gefundenen Resultate mit. Hierbei liessen sich zwei, nach folgenden Gleichungen verlaufende, Reaktionen erwarten. Nämlich:

$C_2 N_4 H_4 + H_2 O - N H_3 = C_2 N_3 H_3 O$ und

Dicyandiamid Amidodicyansäure

$C_2 N_3 H_3 O + H_2 O - N H_3 = C_2 N_2 H_2 O_2$

Amidodicyans. Dicyansäure.

Es ist mir bis jetzt nur gelungen, das Produkt der ersten Einwirkung, das ich seiner Stellung zwischen

Dicyandiamid und Dicyansäure halber „Amidodicyansäure“ nennen will, darzustellen.

Ob durch energischere Einwirkung auch die zweite der oben gegebenen Gleichungen verwirklicht wird, muss einstweilen unentschieden bleiben. Versuche, die in dieser Richtung gemacht wurden und deren Resultate weiter unten mitgetheilt werden sollen, stellen dies jedoch sehr in Zweifel. Dagegen wurde von Poensgen (Ann. Ch. Pharm. 128, 345) durch Einwirkung von Aetzbaryt und Wasser bei 130° Cels., oder salpetriger Säure auf Cyancarbamid eine Dicyansäure erhalten. Das Cyancarbamid stellte Poensgen durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff und Jodcyan auf 150° dar. Er erhielt hierdurch einen Körper der sowohl in seinen Eigenschaften als auch in seiner procentischen Zusammensetzung — mit Ausnahme des Stickstoffs — vollkommen mit dem Ammelid übereinstimmte. Da nun ferner die Entstehung letzteren Körpers bei der beschriebenen Darstellung des Cyanharnstoffs mehr als wahrscheinlich war, fühlte ich mich bewogen, die Versuche Poensgen's zu wiederholen. Die von mir hierbei erhaltenen Resultate bestärken mich in der Ansicht, dass der Cyanharnstoff nichts anderes als unreines Ammelid sei. Zur Bestätigung dieser Ansicht kochte ich das von mir erhaltene Produkt mit Salpetersäure. Zeigte nach längerem Kochen eine Probe, mit Ammoniak neutralisirt, keine Fällung des ursprünglichen Körpers mehr, so wurde erkalten gelassen. Hierbei schieden sich Krystalle ab, die sich in allen ihren Eigenschaften, namentlich aber in ihrem Verhalten zu ammoniakalischer Kupferlösung

als Cyanursäure erwiesen. Einen Zweifel über die Natur des von mir aus Harnstoff und Jodcyan erhaltenen Körpers kann ich hiernach nicht mehr haben. Ich gebe nun zu, dass bei den verschiedenen Zersetzungen, die der Harnstoff bei mehr oder weniger abgeänderten Versuchsbedingungen erfährt, die Entstehung eines Cyanharnstoffs nach der von Poensgen angegebenen Methode nicht in das Bereich des Unmöglichen gehört; ebenso wird aber auch mir zugegeben werden müssen, dass, bei der auffallenden Uebereinstimmung in den Eigenschaften des Ammelid's und des Cyanharnstoff's Poensgen's, letzterer Körper einer bestimmteren Charakterisirung bedarf, ehe er in die Zahl der wissenschaftlich festgestellten Körper aufgenommen werden kann. Dasselbe gilt von der Dicyansäure, die in ihren Eigenschaften, die grösste Aehnlichkeit mit der Cyanursäure zeigt. —

Zu vorliegender Arbeit waren grössere Mengen von Cyanamid nöthig. Ich musste daher auf die Wahl der Methode zur Darstellung dieses Körpers auch in praktischer Hinsicht einige Rücksicht nehmen. Eine Anzahl von Versuchen haben mich nun zu Resultaten geführt, die ich im Folgenden kurz mittheilen will, ehe ich zum eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit übergehe.

Darstellung des Cyanamid's.

Das Cyanamid wird bekanntlich erhalten, indem man in wasserfreien Aether Chlorcyan und Ammoniakgas, beide vollkommen getrocknet, einleitet. Es scheidet sich Salmiak aus, während Cyanamid im Aether gelöst bleibt, von dem es schliesslich durch Abdestilliren getrennt wird. Die Darstellung des nöthigen Chlorcyan ist es nun, was die Beschaffung grösserer Mengen von Cyanamid sehr erschwert. Eine rasche und bequeme Darstellung gestattet von allen mir bekannten Methoden nur die von Cahours und Cloëz (Ann. Ch. Pharm. 90, 97) aus Cyanquecksilber und Chlorhydrat, und glaube ich ferner, dass man hierbei folgendermassen am raschesten zum Ziele kommt.

Etwa zwei Liter haltende Glaskolben werden zur Hälfte mit gestossenem Eis gefüllt und soviel Wasser zugefügt, als für das spätere Auskochen räthlich erscheint. Um nun einen nur einigermasen bestimmten Anhaltspunkt für die später zuzusetzende Menge Cyanquecksilber zu haben, bestimmt man das Gewicht jedes einzelnen Kolben sammt Inhalt. Aus dem Mehrgewicht

nach erfolgtem Einleiten von Chlor lässt sich dann leicht die letzterem entsprechende Menge von Cyanquecksilber bestimmen. — Wollte man nun den Inhalt der Kolben in der Art mit Chlor sättigen, dass man eine Reihe derselben mit einander verbände und dann einen Chlorstrom durchleitete, so würde man sowohl durch das fortwährende Verstopfen der Gasleitungsröhren durch sich ausscheidendes Chlorhydrat, als auch durch die Langsamkeit, mit der die Bildung letzteren Körpers in diesem Falle erfolgt, nur schwierig zum Ziele gelangen. Viel rascher erreicht man dasselbe, wenn man jedesmal nur einen Kolben mit dem Chlorentwickelungsapparat in Verbindung setzt. Wendet man alsdann einen möglichst raschen Chlorstrom an, indem man den Kolben fortwährend tüchtig schüttelt, so wird alles Chlor absorbirt, und in kurzer Zeit ist an die Stelle des Eises eine breiige Masse von Chlorhydrat getreten.

Man kann auf diese Art im Laufe einer Stunde den Inhalt von 6—8 Kolben von der oben angeführten Grösse sättigen.

Durch Zufügen von Cyanquecksilber und Stehenlassen im Dunkeln, bis alles Chlor verschwunden ist, erhält man eine wässrige Lösung von Chlorcyan, mit der man zur Darstellung des Cyanamid's in der bekannten Weise weiter verfährt.

Wenn es nun auch auf diese Art leicht ist, in verhältnissmässig kurzer Zeit eine grössere Menge von Chlorcyan, respective Cyanamid zu erhalten, so macht es der hohe Preis des Cyanquecksilbers jedoch wünschenswerth, eine Methode zu finden, welche bei sonst

gleichbleibenden Umständen auf eine billigere Art zum Ziel führt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt, glaube ich endlich in Folgendem diesen Zweck erreicht zu haben.

In eine tubulirte Retorte von etwa einem Liter Inhalt bringt man soviel kalt gesättigte wässrige Blutlaugensalzlösung, dass die Retorte etwa zur Hälfte damit gefüllt ist; ausserdem fügt man noch etwas concentrirte Salzsäure zu. In den Tubulus der Retorte ist vermittelst eines durchbohrten Stopfens eine fast bis auf den Boden reichende Gasleitungsröhre luftdicht schliessend eingesetzt. Das aus der Retorte hervorragende Ende der Röhre ist in wagrechter Richtung gebogen und mit einem geeigneten Chlorentwickelungsapparat in Verbindung gebracht. Mit dem aufwärts gerichteten Hals der Retorte ist ein Rückflusskühler verbunden, an dessen anderem Ende sich eine Waschflasche mit Wasser befindet. Hieran reihen sich schliesslich die Gefässe, welche das zur Absorption des Chlorcyans bestimmte Wasser enthalten.

Ich verwende hierzu gewöhnlich Retorten von 7 bis 8 Liter Inhalt und bringe in jede etwa 5 Liter Wasser.

Hat man sich überzeugt, dass alle Theile des Apparates luftdicht schliessen, was bei dem furchtbaren Geruch des Chlorcyans durchaus nöthig ist, so erhitzt man die Blutlaugensalzlösung zum Sieden, während man einen mässig langsamen Chlorstrom durch dieselbe streichen lässt. Die Einwirkung des Chlors beginnt sofort und giebt sich zuerst durch Auftreten öliger

Streifen im Retortenhals zu erkennen, während in das Absorptionswasser Blasen von Chlorcyan gemengt mit überschüssigem Chlor eintreten. Den Chlorstrom regulirt man in der Art, dass in allen Theilen des Apparates stets ein kleiner Ueberschuss von Chlor vorhanden ist. Man erleidet dadurch zwar einen Verlust an diesem Gase, hat aber andererseis die Gewissheit, dass keine Blausäure in das Absorptionswasser gelangt.

Die Entstehung des Chlorcyans lässt sich in der Art erklären, dass sich anfangs Blausäure bildet, die sich mit dem Chlor zu Chlorcyan und Salzsäure umsetzt, welch' letztere zur Entstehung neuer Mengen von Blausäure Veranlassung giebt. Das Chlor trifft also hier gewissermassen mit Blausäure im status nascendi zusammen. Ausser dieser Zersetzung scheinen jedoch noch andere Vorgänge statt zu finden. In der Blutlaugensalzlösung scheidet sich nämlich ein hellgrünes Pulver ab, ähnlich dem bei der Blausäuredarstellung aus Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure entstehenden. Nach längerer Einwirkung wird dasselbe olivengrün, bis es zuletzt vollständig schwarz erscheint. Bekanntlich liefert der eben erwähnte, bei der gewöhnlichen Blausäuredarstellung erhaltene Niederschlag mit Oxydationsmitteln behandelt Berlinerblau. Derselbe Körper könnte auch hier entstehen, indem das Chlor oxydirend auf den anfangs ausgeschiedenen Niederschlag wirkt. Ob dies nun wirklich der Fall ist, und welche Produkte ausser Chlorcyan hierbei entstehen, habe ich bis jetzt noch nicht festzustellen gesucht.

Die Blutlaugensalzlösung kann ziemlich lange benutzt werden. Nach etwa sechsstündigem Einleiten von

Chlor hat sich jedoch soviel von dem schon mehr erwähnten Niederschlage ausgeschieden, dass ein weiteres Kochen der Lösung wegen des nun beginnenden heftigen Stossens nicht räthlich erscheint.

Waren in die Retorte etwa 250 grm. Blutlaugensalz gebracht worden, so hat sich bis zum eintretenden Stossen der Flüssigkeit soviel Chlorcyan gebildet, dass fünf Liter Wasser von 10—15° Cels. damit vollständig gesättigt sind.

Ausser Chlorcyan enthält das Absorptionswasser noch Chlor gelöst. Man setzt daher etwas Cyanquecksilber zu — bei den hier angewandten Verhältnissen beträgt die nöthige Menge desselben wenige Gramme — und lässt es dann bis zum vollständigen Verschwinden des Chlors im Dunkeln stehen. Ist dies geschehen, so bringt man die Retorte auf einen geeigneten Ofen und giebt anfangs ein nur sehr schwaches Feuer. Es beginnt sofort die Entwickelung von Chlorcyan, welche bei allmählig gesteigerter Hitze, bis der Inhalt der Retorte zu sieden anfängt, während etwa vier Stunden gleichmässig und ruhig vor sich geht.

Das entweichende Gas wascht man mit Wasser, leitet es zur Entfernung allenfallsiger Spuren von Blausäure über mit gefälltem Quecksilberoxyd getränkte Baumwolle und schliesslich zum Trocknen durch mit Chlorcalciumstücke gefüllte Röhren. Das auf diese Art vollständig getrocknete Chlorcyan lässt man von gut abgekühltem, wasserfreiem Aether absorbiren, indem man zugleich trockenes Ammoniakgas in der nöthigen Menge einleitet.

Ist die Entwickelung des Chlorcyans beendigt und

soviel Ammoniakgas eingeleitet, dass der Aether eine deutliche alkalische Reaktion besitzt, so lässt man ihn zur vollständigen gegenseitigen Zersetzung der gelösten Gase noch einige Zeit stehen und trennt alsdann vermittelst eines Filters die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak. Die Hauptmenge des Aethers wird hierauf durch Destillation entfernt und schliesslich die concentrirte Lösung von Cyanamid zur Krystallisation im Vacuum über Schwefelsäure gestellt.

Die Menge des hierdurch erhaltenen Cyanamids beträgt etwa 100 grm.

Allen Aether vermittelst Anwendung von Wärme, wenn letztere auch die Temperatur von 100° Cels. nicht übersteigt, zu entfernen, halte ich nicht für rathsam; denn als ich dies einmal durch längeres Stehenlassen concentrirter ätherischer Cyanamidlösung in einer Schale auf dem Wasserbade versuchte, und dann zum Krystallisiren unter die Glocke der Luftpumpe stellte, fand schon nach kurzer Zeit eine heftige Erhitzung statt, die sich zuletzt unter Zertrümmerung der Glasglocke zu einer explosionsartigen Erscheinung steigerte. Alles Cyanamid war hierbei in Melamin übergegangen.

Das Cyanamid, wie es nach der eben angegebenen Weise erhalten wurde, war häufig etwas gelblich gefärbt, zeigte sich aber sonst vollkommen frei von anderen Verunreinigungen. Durch Auflösen in Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak und Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man dann leicht beim Erkalten schöne, grosse, blätterförmige Krystalle von Dicyandiamid.

Darstellung der Amidodicyansäure.

Wie schon zu Anfang gesagt, lässt sich in dem Dicyandiamid durch geeignete Einwirkung NH_3 durch H_2O ersetzen.

Man gelangt hierdurch zu einem Körper von der Formel $C_2N_3H_3O$, den ich Amidodicyansäure genannt habe. Die im Nachfolgenden beschriebene Darstellungsweise der Amidodicyansäure aus Dicyandiamid war erst nach einer Reihe von Versuchen gefunden worden, deren Beschreibung ich jedoch hier übergehe, um mich gleich zu dem schliesslich als am besten befundenen Verfahren zu wenden.

In einem Kolben kocht man Dicyandiamid so lange mit einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung von Aetzbaryt, bis eine herausgenommene Probe mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt und erwärmt, nach dem Erkalten nicht mehr die für Dicyandiamid charakteristischen Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Dicyandiamid absetzt.

Es tritt dies bei Anwendung von 20—30 grm. Dicyandiamid in der Regel nach Verlauf von drei bis vier Stunden ein.

Während dieser Zeit hat eine reichliche Ammoniakentwickelung stattgefunden, und sich eine nicht unbedeutende Menge von kohlensaurem Baryt abgeschieden. Dieser rührt von einer weiteren Zersetzung eines Theils der schon entstandenen Amidodicyansäure her, in Folge deren auch die Ausbeute an letzterem Körper eine sehr geringe wird. Wir werden weiter unten (S. 17) Gelegenheit haben, hierauf zurückzukommen.

Ist alles Dicyandiamid zersetzt, so entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure allen nicht in Verbindung getretenen Baryt, kocht zur Zerstörung des etwa entstandenen doppelt-kohlensauren Baryts und filtrirt hierauf ab. Das Filtrat erwärmt man in einer Schale gelinde auf dem Wasserbade und setzt so lange verdünnte Salpetersäure zu, bis eine dauernde, schwachsaure Reaktion eingetreten ist. Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd entsteht alsdann ein weisser, käsiger Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd, $C_2 N_3 H_2 Ag O$.

Die Analyse des mit heissem Wasser gut ausgewaschenen und alsdann an der Luft getrockneten Niederschlags ergab folgende Resultate.

Eine abgewogene Menge zeigte bei 100—120° Cels. keinen erheblichen Gewichtsverlust.

0,5263 grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,2950 grm. Silber, entsprechend 56,05 %.

Die Formel: $C_2 N_3 H_2 Ag O$ verlangt 56,25 % Silber.

Weitere analytische Versuche wurden mit dieser Substanz nicht ausgeführt, sondern diente hierzu die

krystallisirte Modifikation des Silbersalzes, deren Darstellung und Eigenschaften wir später näher beschreiben werden. Hier sei nur erwähnt, dass man sie durch Auflösen des amorphen Silbersalzes in verdünntem wässrigem Ammoniak und langsamem Verdunsten dieser Lösung in kleinen, farblosen Krystallen erhält, welche kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0,4123 grm. hinterliessen beim Glühen 0,2305 grm. Silber.

0,5477 grm. gaben bei der Verbrennung 0,0700 grm. Wasser und 0,2493 grm. Kohlensäure.

0,4700 grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum 84,5 C.C. Stickstoff bei 8° Cels. und 758 M.M. Barometerstand.

II. 0,8084 grm. hinterliessen beim Glühen 0,4530 grm. Silber.

0,3497 grm. gaben bei der Verbrennung 0,0455 grm. Wasser und 0,1575 grm. Kohlensäure.

0,4524 grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum 86,0 C.C. Stickstoff bei 17° Cels. und 740 M.M. Barometerstand.

Die Stickstoffbestimmung nach der Will-Varrentrapp'schen Methode zeigte sich hier als nicht anwendbar, indem nur ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak verwandelt wird. Für dieselbe Substanz erhielt ich bei zwei Versuchen 19,23 % und 15,48 % Stickstoff anstatt der erforderlichen 21,87 %.

Aus den oben gegebenen Versuchsdaten berechnen sich nun folgende Procentgehalte, denen ich zum Ver-

gleich die nach der Formel $C_2 N_3 H_2 Ag O$ berechneten theoretischen Mengen beifüge:

Berechnet nach d. Formel:			Gefunden.	
	$C_2 N_3 H_2 Ag O$.		I.	II.
C_2	24	12,50 %	12,41 %	12,27 %
N_3	42	21,87 „	21,61 „	21,44 „
H_2	2	1,04 „	1,41 „	1,42 „
Ag	108	56,25 „	55,90 „	56,19 „
O	16	8,34 „	—	—

Die Ausbeute an amidodicyansaurem Silber ist nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr geringe, und scheint dies, wie schon früher erwähnt, an einer weitergehenden Zersetzung eines Theils der Amidodicyansäure zu liegen. Nachfolgende Versuche lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass bei dieser Zersetzung die Amidodicyansäure sich in Cyanamid und Cyansäure spaltet:

$$C_2 N_3 H_3 O = C N_2 H_2 + C N H O.$$

Das Cyanamid polymerisirt sich wieder zu Dicyandiamid, während die Cyansäure nach und nach in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Dampft man nämlich die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung, wie man sie nach der früher beschriebenen Weise erhält, auf dem Wasserbade ein, ohne mit Salpetersäure zu versetzen, so findet ein fortwährendes Ausscheiden von kohlensaurem Baryt statt. Es kann dies nicht von dem amidodicyansauren Baryt herrühren; derselbe verträgt, wie ich mich durch den Versuch mit reinem Barytsalz überzeugt habe, das Eindampfen bis zur Syrupconsistenz. Ich suchte daher

den Grund der erwähnten Erscheinung in der Anwesenheit von cyansaurem Baryt, was sich auch sofort als richtig zu erkennen gibt, wenn man die etwas concentrirte und vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure versetzt. Es findet alsdann ein lebhaftes Aufbrausen statt, indem Kohlensäure entweicht, die den charakteristischen Geruch der Cyansäure besitzt. Freie Amidodicyansäure wird von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nur schwierig angegriffen.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen mir daher das Entstehen von Cyansäure bei fortgesetzter Einwirkung von Barytlösung auf Dicyandiamid ausser allen Zweifel zu setzen.

Die Nachweisung des Cyanamids bietet auf den ersten Blick mehr Schwierigkeiten dar, da ja dasselbe bei seinem Entstehen in dem hier betrachteten Falle immer wieder mit Wasser und Ammoniak in Berührung kommt, Bedingungen unter denen es bekanntlich sofort in Dicyandiamid übergeht. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung scheint jedoch durch concentrirte Lösungen von Aetzbaryt oder Kali sehr vermindert zu werden.

Ich hatte nämlich in der Hoffnung durch energischere Einwirkung die Dicyansäure zu erhalten, Dicyandiamid mit heiss gesättigter Barytlösung oder besser sehr concentrirter Kalilauge einige Zeit gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Wasser gelöst, geringe Mengen eines schwerlöslichen und Spuren eines unlöslichen Körpers zurückliess. Die schwerlösliche Substanz wurde an ihrem Verhalten zu Salpetersäure, Schwefelsäure,

Oxalsäure und salpetersaurem Silberoxyd als Melamin erkannt. Die Menge des in Wasser unlöslichen Körpers war zu gering, um entscheidende Reaktionen damit vornehmen zu können.

Der in Lösung gegangene Theil wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, während zugleich der stechende Geruch nach Cyansäure auftrat. Die nach längerem Erwärmen deutlich sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun mit Silberlösung versetzt, wodurch ein sehr geringer Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd entstand. Von diesem wurde abfiltrirt, und das noch überschüssige Silberlösung enthaltende Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es entstand sofort ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher in allen seinen Eigenschaften dem von Geuther und Beilstein (Ann. Ch. Pharm. 108, 99) beschriebenen Cyanamid-Silber gleicht. Er ist schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt.

Die Silberbestimmung des bei 110° Cels. getrockneten Niederschlags zeigte, von verschiedenen Darstellungen herrührend, folgende Procentgehalte an Silber:

81,20; 81,53; 81,91 und 83,06 %.

Das Material zu der letzten der hier gegebenen Silberbestimmungen war durch mehrfaches Auflösen in Salpetersäure und Wiederfällen mit Ammoniak gereinigt worden.

Geuther und Beilstein fanden den Silbergehalt des Cyanamid-Silber zu 80,6 %; die Formel CN_2Ag_2 verlangt 84,37 % Silber. Trotz dieser Differenz zwi-

schen dem berechneten und dem gefundenen Silbergehalt glauben die erwähnten Chemiker doch an der Formel $C N_2 Ag_2$ festhalten zu müssen. Es ist hier nicht der Ort, diese Ansicht zu motiviren, für meinen Zweck war es genug, die Identität der von mir erhaltenen Silberverbindung mit der aus Cyanamid direkt dargestellten zu beweisen. Zur grösseren Sicherung dieser Thatsache zerlegte ich schliesslich etwas des von mir erhaltenen gelben Niederschlags in Aether suspendirt mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine leicht zerfliessliche Krystallmasse, welche vollkommen die Eigenschaften des Cyanamids besass. In Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade eingeengt, schieden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, die an ihrem Verhalten zu Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd leicht als Dicyandiamid erkannt wurden.

Durch energischere Einwirkung von Aetzbarytlösung oder Kalilauge auf Dicyandiamid gelingt es also nicht die Dicyansäure zu erhalten, sondern es wird hierbei die anfangs gebildete Amidodicyansäure gespalten in Cyanamid und Cyansäure. Gestützt auf diese Thatsache und die bekannte Eigenschaft des Cyanamids sich mit andern Körpern mit grosser Leichtigkeit zu vereinigen, liess sich die Synthese der Amidodicyansäure aus Cyanamid und Cyansäure mit einiger Bestimmtheit erwarten.

Der Versuch bestätigt dies in der That auf das Vollkommenste.

Bringt man nämlich Cyanamid und cyansaures

Kali in dem Gewichtsverhältniss von 1 : 2 in wässriger Lösung zusammen und lässt hierauf etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen, so ist nach Verlauf dieser Zeit alles Cyanamid als solches verschwunden. Die wässrige Lösung wird nun zur Zerstörung des noch vorhandenen überschüssigen cyansauren Kalis auf dem Wasserbade erwärmt und so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende saure Reaktion angenommen hat. Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher weisser Niederschlag, der sich als vollkommen identisch mit dem aus Dicyandiamid erhaltenen amidodicyansaurem Silberoxyd erweist.

Die in der Folge beschriebenen Salze der Amidodicyansäure sind sowohl aus von Dicyandiamid herstammendem Silbersalz, als auch aus dem durch Synthese von Cyanamid und Cyansäure dargestellten Salz, erhalten worden.

Die so auf verschiedenem Wege erhaltenen Salze erscheinen in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmend. Ich habe daher eine Analyse des auf vorerwähnte Art dargestellten Silbersalzes nicht für nöthig gehalten.

Was die Ausbeute dieser letzten Methode zur Darstellung der Amidodicyansäure betrifft, so ist dieselbe eine sehr befriedigende.

4 grm. Cyanamid und 8 grm. cyansaures Kali gaben 15 grm. amidodicyansaures Silber; die theoretische Menge sollte 19 grm betragen.

Zu bemerken ist noch, dass die Vereinigung von Cyanamid und Cyansäure sehr rasch erfolgt, wenn

man beide trocken gemengt in einem passenden Gefässe im Wasserbade erhitzt. Man muss jedoch Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über 60° Cels. steigt. Bei höherer Temperatur tritt eine heftige Reaktion ein, in Folge deren die Masse sich stark erhitzt, und eine bis jetzt noch nicht untersuchte Zersetzung derselben herbeigeführt wird.

Auch wenn das Cyanamid mit gewissen andern Körpern gemengt und auf 60—70° erwärmt wird, tritt sehr häufig diese Selbsterhitzung ein. So geschieht dies mit Bittermandelöl, Aceton, Glyoxal u. a. m.

Freie Amidodicyansäure und deren Salze.

Amidodicyansaures Silberoxyd, $C_2 N_3 H_2 Ag O$. Das amidodicyansaure Silberoxyd stellt im gefällten Zustand ein weisses, amorphes Pulver dar. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, dagegen leicht löslich in Ammoniak. Löst man es in kochender nicht allzu verdünnter Salpetersäure auf, so findet unter Aufbrausen eine theilweise Zersetzung statt; die Hauptmenge des gelösten Salzes scheidet sich aber beim Erkalten als ein schweres, krystallinisches Pulver ab. Kocht man dasselbe mit wenig Wasser aus, filtrirt ab und lässt das Filtrat erkalten, so erhält man — jedoch nicht immer — eine kleine Menge einer in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz. Dieselbe enthält keine Salpetersäure, kann also kein salpetersaurer Harnstoff sein, für welchen ich sie anfangs hielt. Ihre wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, giebt einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber; weitere Reaktionen konnten wegen der geringen Menge, welche ich von dieser Substanz besass, nicht vorgenommen werden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Pulver

wird zur vollständigen Reinigung mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen. Eine abgewogene Menge der lufttrocknen Substanz zeigte bei 100—110° getrocknet keinen erheblichen Gewichtsverlust.

0,2902 grm. derselben Substanz lieferten 0,2148 grm. Ag Cl. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 55,68 % Silber, die Formel $C_2 N_3 H_2 Ag O$ verlangt 56,25 % Ag.

Das erwähnte Pulver ist demnach amidodicyansaures Silber in einer krystallinischen Modifikation.

Ebenfalls krystallisirt erhält man das amidodicyansaure Silber beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem wässrigem Ammoniak. Es scheidet sich hierbei in Form von kleinen, glasglänzenden, farblosen Nädelchen ab, die meist zu einzelen Büscheln gruppirt sind und beim Liegen an der Luft ihren Glanz und ihr durchsichtiges Aussehen behalten. Sie werden auf diese Art vollkommen rein erhalten, und wurden sie desshalb zu den zu Anfang mitgetheilten analytischen Bestimmungen verwendet. (s. Seite 16).

Eine andere Silberverbindung der Amidodicyansäure, welche aber noch Ammoniak enthält, wird auf folgende Art erhalten. Mässig concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird erwärmt, und dann so viel von dem amorphen Silbersalz zugesetzt, als noch mit Leichtigkeit aufgelöst wird. Lässt man alsdann die klare Lösung mehrere Tage an einem möglichst kühlen Orte stehen, so scheiden sich grosse, glänzende, tafelförmige Krystalle ab. Nimmt man sie aus der Flüssigkeit, so werden sie unter Entwicklung von Ammoniak trübe und zuletzt weiss und undurchsichtig. Eine Analyse derselben ist hierdurch ausserordentlich erschwert, und

bin ich bis jetzt in dieser Beziehung noch nicht zu genügenden Resultaten gekommen. Der verwitterte Rückstand ist reines amidodicyansaures Silberoxyd.

0,4700 grm. desselben bei 100° getrocknet, zeigten keinen Gewichtsverlust. Beim Glühen hinterblieben 0,2635 grm. Ag, entsprechend 56,06 % Silber.

Amidodicyansaures Kupferoxyd, $C_2 N_3 H_2 Cu O + 2 H_2 O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Silbersalz vermittelst einer mässig erwärmten neutralen Kupferchloridlösung zersetzt, die Flüssigkeit vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Es schieden sich grosse, himmelblaue Krystalle ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und zum Trocknen auf Fliesspapier gelegt wurden. Im Mörser zerrieben liefern sie ein hellblaues Pulver, das beim Trocknen bis zu 90° dunkelgrün wird, beim Erhitzen aber bis zu 100° sich unter Schwärzung zersetzt.

0,3943 grm. verloren bis zu 90° erwärmt 0,0735 grm. Wasser, entsprechend 18,64 %. Die oben gegebene Formel verlangt: 23,73 % Wasser. Nimmt man an, dass beim Erwärmen bis zu 90° blos drei Aequivalente Krystallwasser weggehen, so würde dies 17,79 % entsprechen; das vierte Aequivalent scheint daher nur unter Zersetzung des Salzes zu entweichen.

Die Formel $C_2 N_3 H_2 Cu O + 2 H_2 O$ ist durch folgende Analysen gefunden worden; und zwar sind die unter I. gegebenen mit einem Material gemacht worden, dessen Säuregehalt von der Zersetzung des Dicyandiamid's mit Aetzbaryt herstammt, während das Material zu der Analyse unter II. sich von der syn-

thetischen Darstellung mittelst Cyanamid und cyansaurem Kali ableitet. Für I. und II. wurde jedesmal lufttrockene Substanz verwendet.

I. 0,4403 grm. lieferten 0,1133 grm. Kupferoxyd,
0,3943 grm. gaben ebenso 0,1018 grm. Kupferoxyd,
0,3275 grm. gaben bei der Verbrennung 0,0130 grm. Wasser und 0,1875 grm. Kohlensäure.

II. 0,4435 grm. lieferten 0,1150 grm. Kupferoxyd.

Hieraus berechnet sich:

	Nach der Formel:		Gefunden:			
$C_2 N_3 H_2 CuO + 2 H_2 O$			I.		II.	
C_2	24	15,80 %	15,60 %	—	—	
N_3	42	—	—	—	—	
H_6	6	3,96 „	4,27 „	—	—	
Cu	31,7	20,89 „	20,55 „	20,61 %	20,70 %	
O_3	48	—	—	—	—	

Die Krystalle sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in der Wärme. Erhitzt man eine Lösung derselben zum Sieden, so scheidet sich ein unlösliches, dunkelgrünes Pulver aus. Dasselbe zeigt bei 100° getrocknet einen erheblichen Gewichtsverlust, höher erhitzt färbt es sich dunkler und bei 120° wird es unter Schwärzung zersetzt. Obgleich sich hieraus ergiebt, dass die Substanz wasserhaltig ist, so lässt sich doch aus der Gewichtsabnahme bis zur beginnenden Zersetzung, welche beiläufig gesagt etwa 10 % beträgt, kein mit den andern analytischen Resultaten übereinstimmender Wassergehalt berechnen. Die Analyse des lufttrocknen Pulvers ergab nämlich:

0,3164 grm. hinterliessen beim sorgfältigen Glühen 0,1360 grm. Kupferoxyd*).

0,3430 grm. gaben bei der Verbrennung 0,0902 grm. Wasser und 0,1706 grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_2\ N_3\ H\ Cu_2\ O + 2\ H_2\ O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:		Gefunden:
C_2	24	13,15 %	13,56 %
N_3	42	—	—
H_5	5	2,74 „	2,92 „
Cu_2	63,4	34,75 „	34,32 „
O_3	48	—	—

In kalten Mineralsäuren löst sich diese als ein basisches Kupfersalz der Amidodicyansäure zu betrachtende Verbindung leicht auf; in kalter Essigsäure dagegen ist sie schwer löslich. Beim Kochen damit wird sie jedoch aufgelöst. Die erkaltete Lösung scheidet nach längerem Stehen einzelne Krystalle des blauen Kupfersalzes aus.

Die beiden, in Vorstehendem beschriebenen Kupferverbindungen können als das charakteristischste Erkennungszeichen der Amidodicyansäure dienen.

Amidodicyansaurer Baryt $C_2\ N_3\ H_2\ BaO + 1^1/_2\ H_2O$, wird erhalten, indem man eine abgewogene Menge Chlorbarium in Wasser auflöst, und etwas mehr als die aequivalente Menge an Silbersalz

*) Verfährt man hierbei nicht mit der gehörigen Vorsicht, so geht mit den entweichenden Zersetzungsprodukten eine nicht unbeträchtliche Menge Kupfer's fort. Beim raschen Erhitzen verpufft die Substanz.

zusetzt. Man erwärmt gelinde und filtrirt vom entstandenen Chlorsilber ab. Beim Verdunsten an trockner Luft bildet sich anfangs ein dicker Syrup, der nach und nach zu einer weissen, krystallinisch-strahligen Masse erstarrt.

0,3758 grm. verloren beim Trocknen bis zu 130° Cels. 0,0556 grm. Wasser, entsprechend 14,79 % Wasser. Die Formel: $C_2 N_3 H_2 Ba O + 1^1/_2 H_2 O$ verlangt 15,04 % Wasser.

0,3202 grm. der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0,2442 grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 44,84 % Barium. Der wasserfreie amidodicyansaure Baryt enthält 44,91 % Barium. Der amidodicyansaure Baryt zeichnet sich durch seine ungemeine Löslichkeit in Wasser aus. Mit gewöhnlichem Weingeist erwärmt, trennt er denselben in zwei Schichten. In heissem absolutem Alkohol ist er wenig löslich, und scheidet sich beim Erkalten in kleinen würfelförmigen Krystallen aus demselben ab.

Amidodicyansaures Kali. $C_2 N_3 H_2 K O$. Wird erhalten durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorkalium. Es ist leicht löslich in Wasser und zeigt geringe Krystallisationsfähigkeit. Beim Verdunsten an trockner Luft scheidet es sich in Form von weissen Rinden aus. Bemerkenswerth ist noch seine grosse Neigung zu effloresciren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Schwärzung auf, indem sich eine reichliche Menge nach Cyansäure riechender Kohlensäure entwickelt.

0,3813 grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° Cels. nichts an ihrem Gewicht. Dieselbe Menge

lieferte beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgendem Glühen 0,2678 grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 31,53 % Kalium.

Die Formel $C_2 N_3 H_2 K O$ verlangt 31,76 % Kalium.

Amidodicyansaures Natron. $C_2 N_3 H_2 Na O$. Wird ebenso wie das Kalisalz durch Zersetzung des amidodicyansauren Silbers mit Chlornatrium erhalten. Es gleicht dem Kalisalz in seinen Eigenschaften vollkommen, und bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung ähnliche weisse, krystallinische Rinden. Bei 100—110° getrocknet verliert es nichts an seinem Gewicht.

0,2840 grm. lieferten 0,1840 grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 20,98 % Natrium. Die Formel $C_2 N_3 H_2 Na O$ verlangt 21,49 % Natrium.

Amidodicyansaures Ammoniak, dargestellt durch Sättigen einer wässrigen Lösung der freien Säure mit Ammoniak, krystallisirt in farblosen, nadelförmigen Krystallen. Seine Zusammensetzung habe ich noch nicht festgestellt.

Die freie Amidodicyansäure, $C_2 N_3 H_3 O$, erhält man am besten, wenn man das amorphe Silbersalz in warmem Wasser vertheilt und hierauf mit Salzsäure zersetzt, ohne jedoch einen Ueberschuss von Salzsäure anzuwenden. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim langsamen Erkalten rosettenförmige Conglomerate von kleinen Krystallen aus, die manchmal einen bedeutenden Durchmesser erreichen und gewöhnlich über die Flüssigkeit emporragen. Bei andern Darstellungen erhielt ich die Säure in langen,

spiessförmigen Nadeln, die ihr Aussehen an der Luft nicht verändern. Bei 100 ° getrocknet zeigt sich eine Gewichtsabnahme, die jedoch von einer Zersetzung der Säure herrührt. Zur Analyse wurde die gepulverte Säure über Schwefelsäure getrocknet.

0,3026 grm. lieferten 0,1030 grm. Wasser und 0,3095 Kohlensäure.

0,2020 grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung dem Volum nach 48,0 C.C. Stickstoff bei 9 ° Cels. und 735 M.M. Barometerstand.

Die hieraus sich berechnenden Procentgehalte vergleichen sich folgendermassen mit den der Formel $C_2 N_3 H_3 O$ entsprechenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	28,23 %	27,89 %
N_3	42	49,41 „	48,40 „
H_3	3	3,64 „	3,78 „
O	16	—	—

Die Amidodicyansäure ist eine kräftige Säure. Ihre wässrige Lösung färbt die blaue Lakmustinktur entschieden roth und löst beim schwachen Erwärmen gefälltes Kupferoxyd auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten die charakteristischen Krystalle von amidodicyansaurem Kupferoxyd ab. Ebenso treibt die Amidodicyansäure die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. So liefert z. B. eine wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt zusammengebracht unter Aufbrausen amidodicyansauren Baryt, der beim Verdunsten des Wassers ganz so krystallisirt, wie dies früher beschrieben wurde.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässrige

Lösung der Amidodicyansäure einen Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd. Durch concentrirte Säuren wird sie namentlich beim Erwärmen unter Aufbrausen zersetzt. Es macht sich hierbei der stechende Geruch nach Cyansäure bemerklich. Die wässrige Lösung der Amidodicyansäure erleidet bei dem Eindampfen eine allmählige Zersetzung; es scheidet sich ein schwerer löslicher Körper aus. Was dieser Körper ist, und in welcher Art diese Zersetzung überhaupt vor sich geht, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht. Erhitzt man trockne Amidodicyansäure in einem Probierröhrchen, so giebt sie schon bei gelinder Hitze ein weisses Sublimat; beim stärkeren Erhitzen erleidet sie eine anfangende Schmelzung, indem sich zugleich an den kältern Theilen des Röhrchens ein aus gelben Nädelchen bestehender Beschlag bildet. Als Rückstand bleibt zuletzt ein hellbrauner, mellonartiger Körper.

Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufstellen zu wollen, muss bei der unvollkommenen Kenntniss, welche wir bis jetzt über die innere Structur des Cyanamids, des Dicyandiamids und der Cyansäure haben, sehr schwierig erscheinen.

Das Cyanamid lässt sich entweder betrachten als die Verbindung des Radikales Cyan mit dem Ammoniakrest NH_2, oder als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit zweimal dem Rest NH. Es wären hiernach für dasselbe folgende zwei Formeln aufzustellen:

$$CN - NH_2 \text{ oder } C<^{NH}_{NH}$$

Beide Formeln haben gleiche Berechtigung, beide erklären die Entstehungsarten und Verwandlungen des Cyanamids gleich gut. Eine Entscheidung, welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, liesse sich vielleicht dann treffen, wenn es gelänge, die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids durch ein Alkoholradikal, z. B. Aethyl direkt zu ersetzen. Man würde hierdurch ein Diäthylcyanamid erhalten, welches, je nachdem das Cyanamid der ersten oder zweiten Formel entspricht, bei der Destillation mit Alkalien — ähnlich, wie dies bei den isomeren zusammengesetzten Harnstoffen der Fall ist —

Diäthylamin und Ammoniak oder nur Aethylamin liefern würde.

$$CN\ (C_2H_5)_2 + 2\ H_2O = CO_2 + NH_3 + NH\ (C_2H_5)_2$$

oder

$$C\ (NC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2\ NH_2\ (C_2H_5).$$

Jodäthyl wirkt in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer ätherischen Lösung von Cyanamid auf 100° erhitzt leicht auf letzteres ein. Beim Erkalten scheidet sich im untern Theil der Röhre eine weisse, klebrige Masse ab, welche in kochendem Wasser schwer löslich ist und beim Erkalten in Form von weissen Flocken wieder ausgeschieden wird. Ob diese Substanz ein diäthylirtes Cyanamid ist, bin ich leider aus Mangel an Zeit und Material verhindert zu entscheiden.

Ist es für das Cyanamid schon unentschieden, welche Constitutionsformel ihm zukommt, so ist dies bei seinem Polymeren, dem Dicyandiamid, erst recht der Fall.

Strecker giebt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (5. Aufl. pag. 637) dem Dicyandiamid die Constitutionsformel:

$$NH = C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C = NH,$$

indem er hierbei von der zweiten, der oben für das Cyanamid gegebenen Formeln ausgeht.

Die Entstehung der Amidodicyansäure könnte man hiernach sich in der Art vorstellen, dass NH gegen O ausgetauscht wird, und zwar wird dieses NH voraussichtlich eines derjenigen sein, die nur mit einem Atom Kohlenstoff in Verbindung stehen, indem die beiden andern durch je zwei Kohlenstoffatome als fester ge-

bunden und somit den Einwirkungen chemischer Agentien weniger zugänglich erscheinen müssen.

Die Amidodicyansäure würde demnach folgende Struktur besitzen:

$$O = C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C = NH.$$

Behält man für das Cyanamid die Formel $C(NH)_2$ oder $NH = C = NH$ bei und erkennt der Cyansäure die Struktur $O = C = NH$ zu, so erklärt sich hieraus leicht die synthetische Bildung eines Körpers von der Struktur, wie sie durch die vorstehende Formel gegeben ist.

Indem sich das NH der Cyansäure und ein NH des Cyanamids mit je einer Affinität von dem zugehörigen Kohlenstoffatom loslöst, ist eine Vereinigung beider Körper ermöglicht, wie sie durch die aus dem Dicyandiamid entwickelte Constitutionsformel der Amidodicyansäure ausgedrückt ist.